

Série A, No 688

No d'ordre : 714

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
MENTION SCIENCES

PAR

Hermann Alexander ZUTRAUEN

1^{re} Thèse.- *Etude tensiométrique et colorimétrique d'une série homologue de sels d'ammonium quaternaires.*

2^e Thèse.- *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 14 Juin 1955 devant la Commission d'examen.

M.M. E. BAUER, *Président.*

JOB
Melle CAUCHOIS } *Examineurs*

PARIS
1956

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
MENTION SCIENCES

PAR

Hermann Alexander ZUTRAUEN

-
- 1^{re} Thèse.- *Etude tensiométrique et colorimétrique d'une série homologue de sels d'ammonium quaternaires.*
- 2 Thèse.- *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 14 Juin 1955 devant la Commission d'examen.

M M. E. BAUER, *Président.*

JOB
Melle CAUCHOIS } *Examineurs*

PARIS

1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
R. LEVY.....	T	Physiologie comparée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et Exper.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	EICHORN.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
PERES.....	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BARRABE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THIERY.....	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOUCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG.....	T	Pétrographie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	TRILLAT.....	T	Chimie physique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN.....	T	Chimie (M.P.C.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART.....	T	Minéralogie.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	HOCART.....	T	Minéralogie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU....	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.)	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
COULOMB.....	T	Physique du globe.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	FORTET.....		Calcul des probabilités.
P. DRACH.....	T	Zoologie	SCHWARTZ.....	T	Méth. Mathématique de la physique.
KASTLER.....	T	Physique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD.....		Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BUVAT.....		Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ.....		Statistiques mathématiques.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND.....		Physique.	SOULAIRAC.....		Psychophysiologie.
SOLEILLET.....	T	Physique.	ULRICH.....		Physiologie végétale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL.....		Optique théorique et appliquée.
DANJON.....	T	Astronomie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU.....		Physique (M.C.P.).
			M ^{lle} Le BRETON...		Physiologie générale.
			SALEM.....		Mathématiques générales.

Secrétaire. Ch. MONIER

ÉTUDE TENSIONOMÉTRIQUE ET COLORIMÉTRIQUE D'UNE SÉRIE HOMOLOGUE DE SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES

I. — Étalement et adsorption; application de l'équation de Gibbs (*),

par HERMANN A. ZUTRAUEN

[Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Paris.]

Manuscrit reçu le 20/6/55

SOMMAIRE

J'ai comparé, à l'aide de l'équation de Gibbs, les couches d'étalement avec les couches d'adsorption en milieu aqueux de quatre sels d'ammonium quaternaires tensio-actifs. La relation de Gibbs s'applique sous une forme simple aux résultats obtenus sur un corps à chaîne relativement courte, tandis que pour les substances à chaîne plus longue il faut admettre une hydrolyse superficielle qui peut être partielle ou totale. Cette hypothèse est aussi appuyée par l'apparition d'un maximum sur la courbe d'adsorption d'un corps pour lequel on est conduit à admettre une hydrolyse superficielle partielle. L'hydrolyse est rétrogradée par la présence d'un excès d'électrolyte minéral. Parmi les corps étudiés, ceux qui ont la chaîne la plus longue paraissent s'associer en doublets qui sont adsorbables à la surface seulement en présence d'un grand excès de sel. Dans ces conditions il y a aussi formation de pré-micelles.

INTRODUCTION.

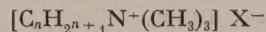
Le but de ce travail est l'étude des conditions de l'adsorption d'un corps tensio-actif (électrolyte fort) à la surface de ses solutions aqueuses.

On sait que les ions laurylsulfate par exemple s'adsorbent à la surface de leurs solutions (2, 3, 16); mais par ailleurs les ions laurate, dont la chaîne a la même longueur, ne paraissent pas s'adsorber s'ils sont en présence de molécules d'acide laurique non dissociées (12). Il semblerait donc que, lorsqu'il y a compétition entre l'ion et la molécule, c'est cette dernière qui s'adsorberait de préférence.

Les travaux respectifs de PETHICA (16) et de COCKBAIN (3), bien qu'ils soient relatifs à un même corps (**), aboutissent à des résultats contradictoires. COCKBAIN a montré que la couche interfaciale

décane-solution aqueuse de laurylsulfate de sodium (NaLS) est constituée par les deux ions Na^+ et LS^- , alors que PETHICA a trouvé que, dans certaines conditions, à la surface de la solution (interface air-solution) l'ion Na^+ est remplacé par l'ion H^+ , comme s'il s'agissait d'une « hydrolyse superficielle ».

Certains auteurs ayant eu des difficultés dans l'étude des tensions superficielles du NaLS [liées peut-être à l'hydrolyse de ce corps en alcool laurique (1)], j'ai préféré étudier dans le présent travail des sels d'ammonium quaternaires du type :



où X est le chlore ou le brome et où n est égal à 12, 14, 16 et 18. Ces corps ne se décomposent pas en solution aqueuse. Des différences de comportement constatées dès le début de cette étude entre deux des corps de la série m'ont incité à étudier systématiquement les quatre substances indiquées ci-dessus.

Pour tous les corps donnés j'ai examiné les conditions d'application de l'équation de Gibbs en comparant des mesures de tension superficielle de solutions aux mesures des pressions superficielles des couches d'étalement.

APPAREILS

ET TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

a) Adsorption.

Au cours de ce travail, les pressions des couches d'adsorption ont été déterminées par des mesures de tension superficielle au tensiomètre de DOGNON-ABRIBAT (7) à lame parfaitement mouillable.

Comme les agents cationiques démouillent la lame de platine généralement utilisée pour les solutions aqueuses et les liquides purs, on l'a remplacée par une

(*) Ce travail a été effectué grâce à l'aide matérielle d'une bourse du Gouvernement Français, obtenue par l'intermédiaire de l'Institute of International Education, New-York.

(**) Le laurylsulfate de sodium, entièrement dissocié en solution.

lame de mica grossièrement dépolie au papier de verre (les stries doivent être perpendiculaires à la surface de l'eau) (14). Cette lame est étalonnée à l'aide de l'eau qui sert de liquide de référence. Dans ces conditions, la précision de l'appareil est de 0,10 dyne/cm.

Le tensiomètre était placé dans une étuve biologique à thermostat réglé à $24^{\circ} \pm 1$.

Les solutions de détergent sont préparées par dilution d'une solution mère. Les mesures sont effectuées dans des cristallisoirs après nettoyage superficiel qui consiste à balayer la surface avec un jet d'air comprimé, filtré sur du coton, et à éliminer la couche superficielle en l'aspirant à l'aide d'un tube étiré, relié à une trompe à vide. Par cette technique on enlève, en même temps que les impuretés, une couche d'adsorption du détergent, et il est nécessaire d'attendre qu'elle se reforme; cela peut durer quelques minutes ou plusieurs heures, selon la concentration. L'appareil DOGNON-ABRIBAT permet de suivre la tension superficielle en fonction du temps. On a donc la certitude des valeurs d'équilibre. On remarque parfois que la tension superficielle ne se stabilise pas, ce qui suggère la présence d'une impureté.

En général, je couvre les récipients après le nettoyage superficiel et je mesure les tensions superficielles environ 12 h après, pour être sûr d'avoir obtenu l'équilibre. Le contact avec la lame dérange légèrement l'équilibre qui doit être rétabli au bout d'une demi-heure au plus.

Le nettoyage superficiel est facilité par la présence, à la surface, d'un cadre rectangulaire de mica paraffiné.

Il est utile de signaler que je me suis servi aussi de l'air comprimé filtré pour faire tomber la mousse qui se forme lors de la préparation des solutions. Cette mousse paraît accumuler une partie du corps dissous, ce qui peut entraîner des erreurs sur la concentration des solutions, si elles sont très diluées (pour C_{18} et C_{16} par exemple). On pourrait imputer à l'existence de cette mousse la mauvaise reproductibilité de certains résultats (Voir fig. 4, courbe A; fig. 5, courbe D).

b) Étalement.

Pour étudier les films étalés, je me suis servi du manomètre superficiel à suspension pendulaire de J. GUASTALLA (8).

Le manomètre est placé dans une cage. L'air dans cette cage est maintenu à température constante à l'aide d'un thermomètre à contact relié à des lampes électriques qui assurent le chauffage (18). En chauffant l'eau à la température de 25°C avant de commencer à travailler, on réussit à maintenir cette température constante à un degré près, pendant une série d'expériences. De cette manière les étalements ont été faits

pratiquement à la même température que les mesures de tension superficielle.

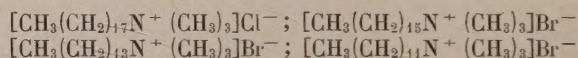
Les étalements sont faits à partir de solutions dans le chloroforme deux fois distillé, à l'aide d'une micropipette. Pour les couches solubles, les isothermes d'étalement sont établies point par point, en suivant la pression superficielle en fonction du temps et en extrapolant au temps zéro. Cette méthode a été préconisée par L. SARAGA (19) qui a montré qu'une représentation graphique $\log p - \sqrt{t}$ donne une droite et qui a justifié cette technique d'extrapolation par des considérations théoriques.

La surface se nettoie par la méthode décrite ci-dessus. Pour toutes les expériences je me suis servi d'eau trois fois distillée; les supports salins sont purifiés par moussage.

Le corps en C_{18} m'a été fourni par M. J. T. DAVIES (*) et les autres cationiques à l'état très pur par M. BOLLE (*).

RÉSULTATS

J'ai étudié quatre sels d'ammonium quaternaires :



que j'appelle respectivement C_{18} , C_{16} , C_{14} , C_{12} . A une température donnée, j'ai établi, d'une part, des courbes d'adsorption pour tous ces corps (fig. 3-6), d'autre part, des isothermes (fig. 1-2) pour ceux dont les couches d'étalement sont suffisamment stables.

En général, la reproductibilité des mesures d'adsorption s'améliore lorsque la solubilité des cationiques augmente (fig. 3-6). De plus, la dispersion des points expérimentaux peut être attribuée à quelques autres facteurs :

1) La concentration de la solution peut être diminuée lors de la formation de mousse, que je n'ai pas toujours réussi à faire tomber (voir ci-dessus). On aurait alors une pression superficielle trop faible.

2) Par contre, si la lame se démouille, on mesurerait des pressions superficielles trop fortes.

3) Lorsque la concentration d'une solution en KCl est élevée, le sel tend à recouvrir la lame, qui s'alourdit. Dans ces circonstances les pressions observées seraient trop faibles.

4) Dans le cas de solutions très diluées, des traces d'impuretés qu'on n'a pas pu éliminer ou qu'on a introduites lors des manipulations peuvent augmenter la pression superficielle.

(*) Je remercie vivement MM. DAVIES et BOLLE pour les substances qu'ils ont eu l'amabilité de mettre à ma disposition.

Quant aux étalements, les mesures sont moins difficiles et leur reproductibilité est assez bonne.

M^{me} Ter MINASSIAN-SARAGA ⁽¹⁸⁾ a montré que certaines isothermes de couches d'étalement représentées en coordonnées logarithmiques donnent des droites dont l'équation est :

$$(1) \quad \log p = A \log \sigma + \log K$$

où p est la pression superficielle (tension superficielle du solvant moins tension superficielle de la solution), σ est l'aire par ion quaternaire à longue chaîne et A et K sont des constantes qu'on évalue graphiquement.

L'équation (1) peut aussi s'écrire sous la forme :

$$(2) \quad p = K\sigma^A \quad \text{ou} \quad \sigma = \left(\frac{p}{K}\right)^{1/A}$$

INTÉGRATION DE L'ÉQUATION DE GIBBS.

Pour comparer les couches d'adsorption avec les couches d'étalement, on se sert de l'équation de Gibbs.

Gibbs a été conduit à la loi qui porte son nom par un raisonnement thermodynamique. Soient δ l'excès à la surface en molécules/cm², a l'activité du soluté, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, l'équation de Gibbs s'écrit alors :

$$(3) \quad \delta = -\frac{d\gamma}{d\mu} = -\frac{1}{kT} \frac{d\gamma}{d \ln a}$$

où $\mu = \text{constante} + kT \ln a$.

GUGGENHEIM ⁽⁹⁾ a admis que la tensioactivité d'un électrolyte fort AB est le résultat de l'adsorption des deux espèces d'ions qui le constituent. L'équation (3) s'écrit alors :

$$(4) \quad \frac{dp}{kT} = \delta_{A^+} d \ln c_{A^+} + \delta_{B^-} d \ln c_{B^-} + \dots$$

où c représente la concentration molaire en solution et A^+ et B^- sont les ions positifs et négatifs du détergent.

La couche superficielle et la solution doivent être électriquement neutres, c'est-à-dire : $\delta_+ = \delta_-$ et $c_+ = c_-$ où δ et c représentent les excès et les concentrations de tous les ions respectivement positifs et négatifs.

En présence d'un excès d'électrolyte fort en solution (KCl dans cette étude), c_{B^-} dans (4) est très grand et reste pratiquement constant lorsqu'on fait varier la concentration du détergent. Donc, l'incrément

$d \ln c_{B^-}$ tend vers zéro et l'équation (4) devient :

$$(5) \quad \frac{dp}{kT} = \delta_{A^+} d \ln c_{A^+}$$

Dans le cas où le solvant est l'eau pure, c_{A^+} sera égal à c_{B^-} . Si on admet aussi que $\delta_{A^+} = \delta_{B^-}$, l'équation (4) s'écrit :

$$(6) \quad \frac{dp}{kT} = 2\delta_{A^+} d \ln c_{A^+}$$

Pour intégrer les équations (5) et (6), on se sert de la relation (2) où $\sigma_{A^+} = \frac{1}{\delta_{A^+}}$. L'équation (5) donne :

$$(7) \quad \int_{c(p_0)}^{c(p)} kT d \ln c_{A^+} = \int_{p_0}^{p} \sigma_{A^+} dp = \frac{1}{K^{1/A}} \int_{p_0}^p p^{1/A} dp$$

On obtient finalement :

$$(8) \quad kT \ln \frac{c_{A^+}}{c_{0A^+}} = \frac{1}{K^{1/A}} \cdot \frac{1}{A+1} \left[p^{\frac{A+1}{A}} - p_0^{\frac{A+1}{A}} \right]$$

Dans le cas qui correspond à l'absence de sel [équation (6)], le premier terme de (8) doit être affecté d'un facteur 2.

Dans ce qui suit j'appelle *cas 1*, le cas des solutions où le KCl est en excès, et *cas 2*, celui des solutions dans l'eau sans sel.

L'équation de Gibbs intégrée donne la variation de la concentration du détergent avec la pression superficielle, c'est-à-dire la courbe d'adsorption calculée. La limite inférieure $c(p_0)$ dans (7) et (8) sera évaluée en choisissant un point arbitraire (p_0 , c_0) sur la courbe expérimentale $p - \log c$ correspondante. La comparaison des courbes d'adsorption calculées et mesurées permet de conclure à la validité de l'équation de Gibbs.

INTERPRÉTATION ET DISCUSSION.

La vérification de l'équation de Gibbs par la méthode développée au paragraphe précédent nécessite quelques hypothèses et quelques approximations :

1) Pour intégrer l'équation de Gibbs relative à la courbe d'adsorption, je me suis servi de la relation $p(\sigma)$ pour la couche d'étalement, en admettant avec LANGMUIR ⁽¹³⁾ l'identité de ces deux sortes de couches.

2) Certains corps n'ont pu être étalés que sur KCl 4M ou 1M; je me suis pourtant servi de la relation $p(\sigma)$, établie dans ces conditions, pour calculer les courbes d'adsorption des solutions moins concentrées.

en KCl. La figure 1 montre que, dans le domaine des concentrations élevées envisagées, les isothermes d'un corps donné (C_{18}) ne sont que faiblement modi-

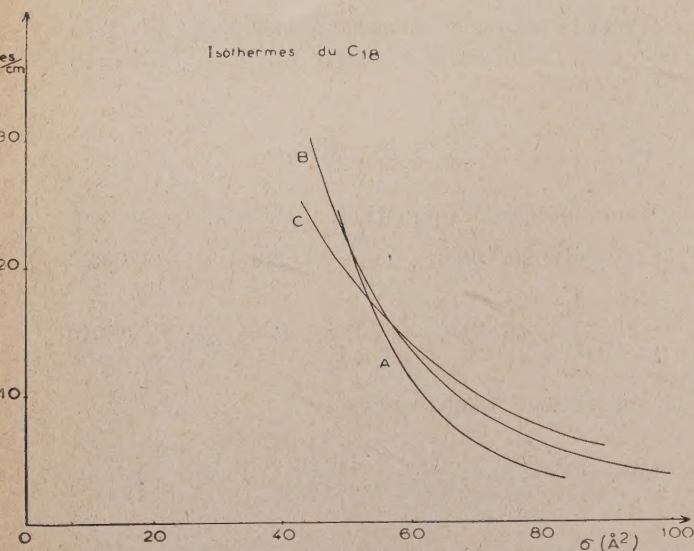


Fig. 1. — Isothermes du C_{18} à $24^\circ \pm 1$ sur des solutions de KCl à diverses concentrations : A. 1M; B. M/10; C. M/100.

fiées par la teneur en KCl du support (*). L'approximation 2) ne paraît donc pas trop grossière.

3) Enfin, j'ai négligé la contribution de la variation du coefficient d'activité. L'erreur ainsi introduite ne dépasse pas l'erreur expérimentale, même pour les solutions les plus concentrées.

Les courbes d'adsorption dans leur ensemble, et en particulier le début du palier (C.C.M.), sont fortement décalées vers les faibles concentrations en présence de KCl. L'influence du sel est d'autant plus prononcée que le nombre de carbones de la chaîne est élevé. Par exemple, la C.C.M. du C_{18} est diminuée dans le rapport 100 : 1 lorsqu'on passe d'une solution dans l'eau à une solution dans KCl 1M.

Les courbes d'adsorption calculées et expérimentales du C_{12} sont représentées sur la figure 3. Ce corps, à chaîne relativement courte, a été étudié par étalement sur KCl 4M (fig. 2), et la relation $p(\sigma)$ a été ainsi établie. Les courbes d'adsorption calculées pour les cas 1 et 2 ont été comparées respectivement aux courbes expérimentales correspondantes. L'accord est très satisfaisant pour ces deux exemples.

La courbe d'adsorption en solution de KCl 0,1M (fig. 3, B) se rapproche du cas 1. Par contre, on peut assimiler la courbe relative à KCl 0,01 M au cas 2 (solution dans l'eau sans sel). Pour interpréter

ces faits on se rappellera que le corps C_{12} est assez soluble (la C.C.M. se trouve aux environs de 10^{-2} M) et que dans ce cas la concentration de KCl (0,01 M) est du même ordre de grandeur que celle du cationique.

La figure 4 représente les courbes d'adsorption expérimentales et calculées du C_{14} . Ce corps, encore trop soluble, n'a pu être étudié par étalement que sur un support de KCl 4M. La relation $p(\sigma)$ ainsi trouvée a servi à l'intégration de l'équation de Gibbs soit pour le cas 1, soit pour le cas 2.

Lorsque le solvant est l'eau sans sel, la courbe d'adsorption expérimentale présente un maximum au voisinage de la C.C.M. De plus, l'adsorption du C_{14} dans ces conditions correspond (comme il est aisé de voir sur la figure 4) à un cas intermédiaire entre 1 et 2. Enfin, lorsque l'excès de KCl est grand (1M) on retrouve le cas 1 théorique.

Plusieurs auteurs (2, 4, 15, 17) ont montré que les maxima sur les courbes d'adsorption peuvent être dus à la présence d'impuretés (*) mais qu'ils peuvent apparaître même si les corps sont extrêmement purs. Par exemple, COOK et TALBOT (4) ont montré que les solutions de NaLS présentent à la surface une quantité importante d'acide laurylsulfonique qui jouerait le

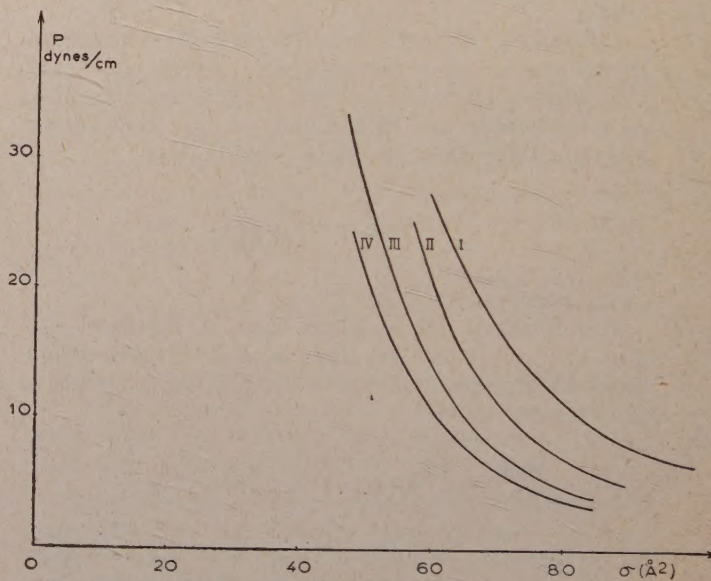


Fig. 2. — Isothermes à $24^\circ \pm 1$.

- I. C_{12} sur KCl 4M;
- II. C_{14} sur KCl 4M.
- III. C_{16} sur KCl 1M.
- IV. C_{18} sur KCl 1M.

rôle d'une impureté. Ils ont supposé que cet acide pourrait être le produit d'une « hydrolyse

(*) Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DAVIES (5).

(*) Dans le présent travail, le maximum n'existe que sur la courbe d'adsorption du C_{14} . Les garanties de pureté de ce corps sont les mêmes que pour les autres substances.

superficielle ». Cette hypothèse est appuyée par les résultats des mesures d'adsorption de sulfate maximum sur la courbe B (fig. 4) (*). La couche superficielle serait constitué alors par un mélange

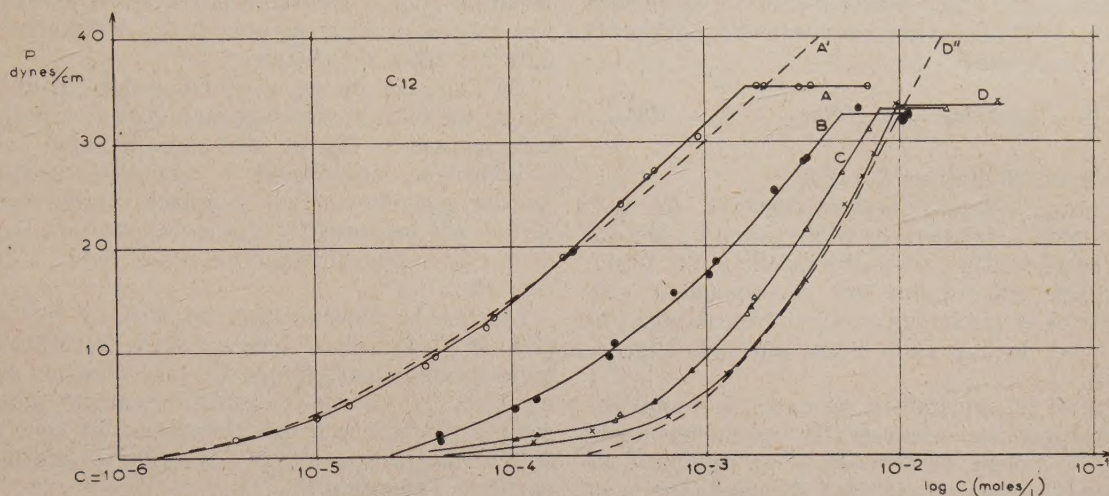


Fig. 3. — Adsorption du C_{12} à $24^\circ + 1$.

A. Dans KCl 1M; B. Dans KCl M/10; C. Dans KCl M/100; D. Dans l'eau.

Les courbes pointillées sont calculées à l'aide de l'équation de Gibbs sous la forme (5) quand elles portent l'indice (') et sous la forme (6) quand elles portent l'indice (').

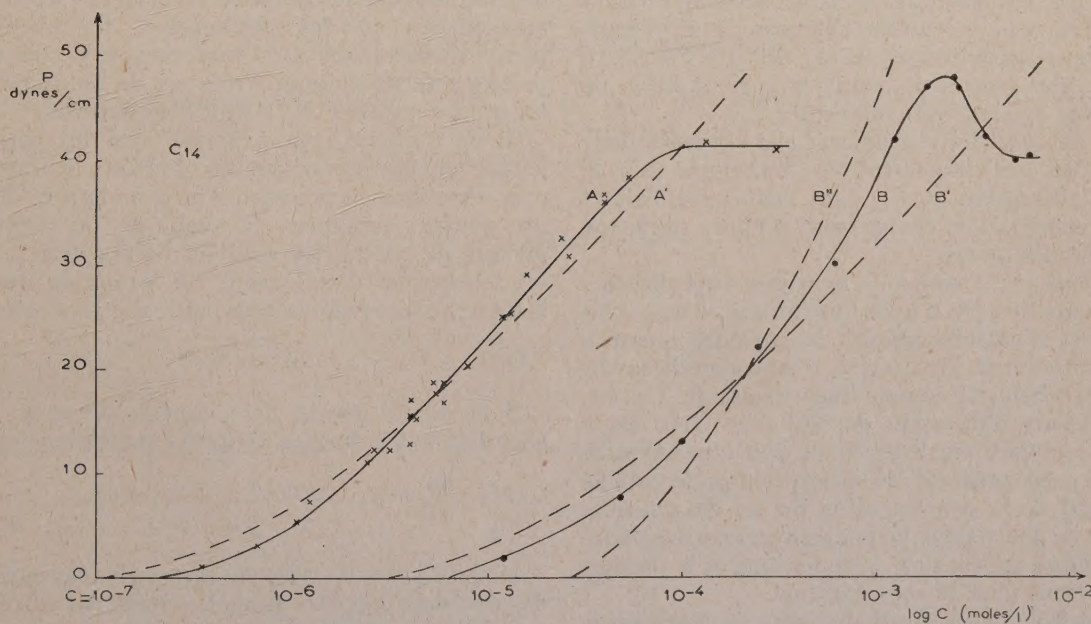


Fig. 4. — Adsorption du C_{14} à $24^\circ \pm 1$.

A. Dans KCl 1M; B. Dans l'eau.

Les courbes pointillées ont été calculées à partir de l'isotherme II (fig. 2.).
(Pour la signification des indices voir la figure 3.)

d'aérosol SE marqué, faites par JUDSON et al. (10). Ces auteurs ont montré qu'au-dessous de la C.C.M. l'adsorption du gegenion SO_4^{2-} est très faible.

J'ai adopté l'hypothèse de « l'hydrolyse superficielle » partielle afin d'expliquer la présence du

d'espèces chimiques différentes. De plus, j'ai calculé

(*) On pourrait également supposer que le gegenion est remplacé non plus par l'ion OH^- mais par un ion HCO_3^- en solution provenant du CO_2 de l'atmosphère. Dans ce cas le raisonnement serait le même que celui fait pour l'adsorption de l'ion OH^- .

la courbe d'adsorption en tenant compte de l'hypothèse ci-dessus. Dans le cas présent, j'ai supposé que les ions Cl^- ou Br^- sont remplacés à la surface par les ions OH^- . Dans ces conditions l'équation (4) prendrait la forme :

$$(9) \quad \frac{dp}{kT} = \delta_{A^+} d\ln c_{A^+} + \delta_{B^-} d\ln c_{B^-} + \delta_{\text{OH}^-} d\ln c_{\text{OH}^-}$$

où du fait de l'hydrolyse $\delta_{B^-} \ll \delta_{A^+}$

Comme c_{OH^-} est pratiquement constant, $d\ln c_{\text{OH}^-}$ tend vers zéro. L'équation de Gibbs prend un facteur compris entre 1 et 2, c'est-à-dire qu'elle a une forme intermédiaire entre celles qui correspondent aux équations (5) et (6) intégrées. C'est bien ce que j'ai obtenu pour le C_{14} dans l'eau sans sel (fig. 4, courbe B).

Lorsque le sel minéral est en excès, le remplacement des gegenions par les ions OH^- est moins important. « L'hydrolyse superficielle » est diminuée ou supprimée. On s'attendrait dans ces conditions à la disparition du maximum sur la courbe d'adsorption dont l'allure deviendrait celle du cas 1. C'est effectivement ce qu'on trouve pour le C_{14} en solution dans KCl 1M (fig. 4, courbe A). Cette idée est aussi appuyée par les résultats de JUDSON et al. ⁽¹⁰⁾ qui ont montré pour le cas du chlorure de cétyle-pyridinium dans des solutions de Na_2SO_4 que l'ion SO_4^{2-} s'adsorbe plus fortement quand la concentration de l'électrolyte minéral est augmentée.

L'idée de « l'hydrolyse superficielle » permet donc d'interpréter simultanément le maximum sur la courbe d'adsorption du C_{14} dans l'eau pure, l'allure de cette courbe et le changement d'allure provoqué par la présence du sel.

Rappelons que la notion d'« hydrolyse superficielle » est différente de celle d'hydrolyse au sein d'une solution. Il est d'ailleurs difficile de conclure quant à l'état du produit de l'hydrolyse, c'est-à-dire de savoir s'il faut le considérer comme dissocié ou non. Le fait, qu'en présence d'un excès de KCl l'ion OH^- est à son tour remplacé par le gegenion, doit être envisagé comme la conséquence d'une adsorption préférentielle qui dépend de la concentration du sel en solution. Toutefois ce phénomène ne pourrait pas correspondre à un équilibre en solution entre les ions et le produit de l'hydrolyse dans le sens habituel.

Je rappelle enfin qu'aucun des corps étudiés dans le présent travail ne s'hydrolyse en solution.

Les comportements des corps en C_{16} et C_{18} sont très semblables. Le corps en C_{18} , moins soluble, permet l'étalement à la surface du KCl 1M, M/10 et M/100. La relation $p(\sigma)$ correspondant au support KCl M/100 m'a aussi servi pour interpréter les résultats des mesures d'adsorption dans l'eau pure. Je n'ai pu établir l'isotherme du C_{16} que sur KCl 1M.

La solubilité des corps C_{16} et C_{18} dans le KCl 0,01M étant très faible (fig. 5, 6), le sel minéral est

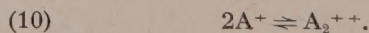
en excès, et la courbe d'adsorption calculée pour ce système, qui correspond au cas 1, est vérifiée par mes résultats (fig. 6, courbe C). DAVIES ⁽⁶⁾ est arrivé aux mêmes conclusions pour le C_{16} à l'interface HCl 0,01 M - éther de pétrole.

En l'absence de sel, c'est l'équation (5) qui s'applique. Ce résultat n'est pas en accord avec la théorie, valable pour le C_{12} , et peut être expliqué par une « hydrolyse superficielle » complète, c'est-à-dire que les gegenions seront remplacés totalement à la surface par des ions OH^- . Dans ces conditions $\delta_{B^-} \approx 0$ et $d\ln c_{\text{OH}^-} \approx 0$, et l'équation (9), se réduit à l'équation (5).

Lorsque la concentration du KCl est très élevée (1M, M/10) la théorie telle qu'elle a été utilisée jusqu'ici ne rend pas compte de mes résultats expérimentaux. La courbe d'adsorption calculée qui rend compte des résultats expérimentaux est celle qu'on obtient par intégration de l'équation (6) plutôt qu'à partir de l'équation (5).

Dans ce cas, on peut remarquer une autre particularité : les courbes d'adsorption (fig. 5, 6, A) s'écartent des courbes théoriques (A') aux environs de 25 dynes. On peut supposer qu'à ce point, avant l'apparition des micelles, on trouverait en solution des associations moléculaires ou des pré-micelles. Ce phénomène paraît vraisemblable si on tient compte du fait que la présence de sel diminue les forces de répulsion entre les groupe polaires et facilite l'aggrégation.

Si on suppose, par exemple, que les cations à longue chaîne s'associent en doublets à toutes les concentrations en présence d'un grand excès de KCl, on pourra expliquer la validité de l'équation (6) lors du calcul des courbes d'adsorption à partir des isothermes d'étalement. La formation des doublets serait alors représentée par la réaction réversible:



Si on admet que les deux espèces A^+ et A_2^{++} sont adsorbables à la surface, on aura l'expression générale:

$$(11) \quad \frac{dp}{kT} = \delta_{A_2^{++}} d\ln c_{A_2^{++}} + \delta_{A^+} d\ln c_{A^+} + \delta_{B^-} d\ln c_{B^-} + \delta_{\text{OH}^-} d\ln c_{\text{OH}^-}$$

D'après la loi d'action de masses, la concentration des doublets doit être proportionnelle au carré de la concentration des molécules simples; autrement dit, on peut remplacer dans (11) $c_{A_2^{++}}$ par $c_{A^+}^2$. De plus, on sait que $\delta_{A_2^{++}} = \frac{1}{2} \delta_{A^+}$ et que le troisième et le quatrième terme de (11) sont égaux à zéro dans les conditions considérées. Ainsi on arrive à l'équation (6) qui s'applique aux résultats expérimentaux (fig. 5, 6, A).

Par contre, si on admet l'existence des doublets à la surface et en solution en l'absence de sel ainsi qu'une hydrolyse superficielle complète, le troisième

et le quatrième terme de (11) seront aussi égaux à zéro, et on retrouvera l'équation (6) qui ne vérifie pas les résultats expérimentaux (fig. 5, 6 D), obtenus dans l'eau pure.

mesures de conductivité (en l'absence de sel) que le C_{12} et le C_{14} se comportent comme des électrolytes univalents (1-1) mais que le C_{16} et le C_{18} se comportent plutôt comme des électrolytes bivalents (2-1).

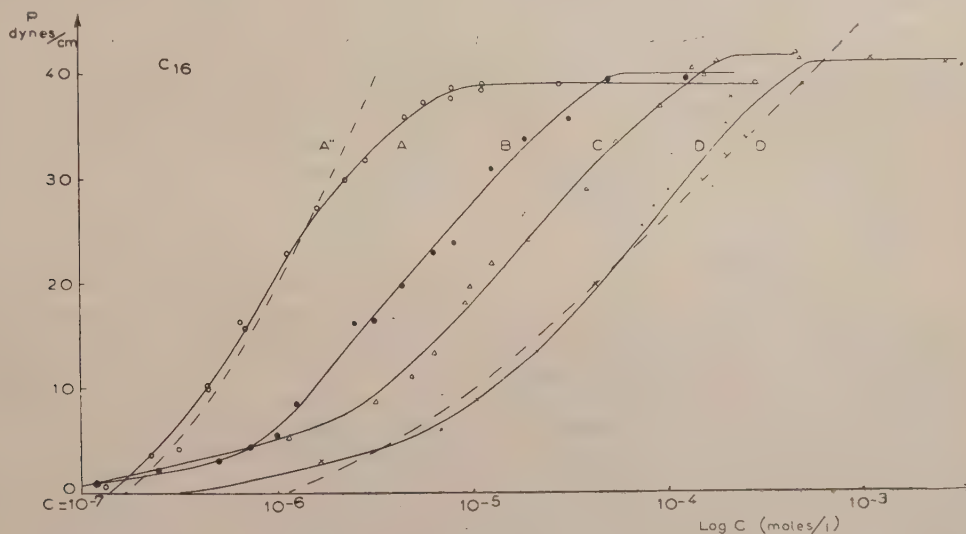


Fig. 5. — Adsorption du C_{16} à $24^{\circ} \pm 1$.

A. Dans KCl 1M; B. Dans KCl M/10; C. Dans KCl M/100; D. Dans l'eau.
Les courbes pointillées ont été calculées à partir de l'isotherme III (fig. 2.)
(Pour la signification des indices voir la figure 3.).

Pour arriver à l'équation (5) lorsque le KCl est absent, on devrait supposer qu'il n'y a pas formation de doublets ou que, s'il se forme des doublets, seule

Afin d'expliquer l'adsorbabilité des doublets en présence de KCl et leur non-adsorbabilité en l'absence de sel, j'ai supposé que les couples d'ions ont les

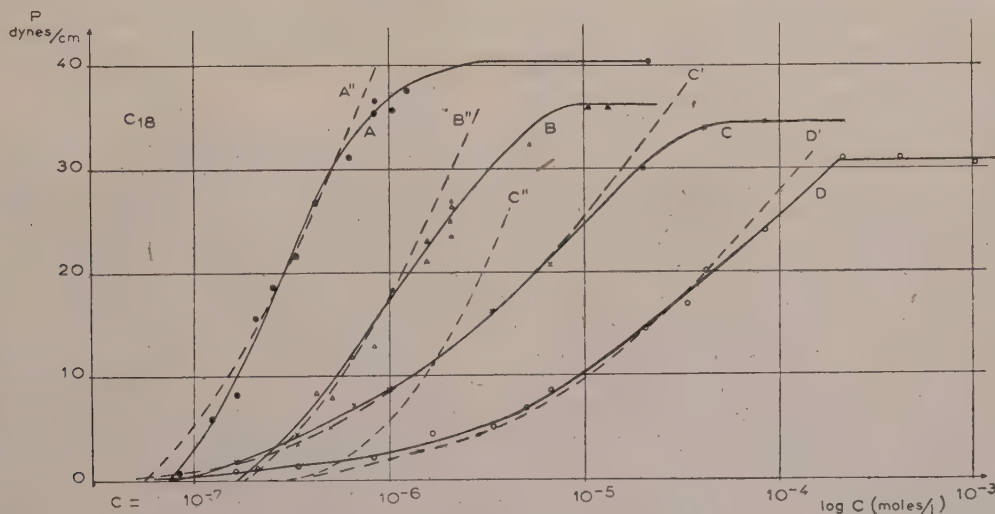


Fig. 6. — Adsorption du C_{18} à $24^{\circ} \pm 1$.

A. Dans KCl 1M; B. Dans KCl M/10; C. Dans KCl M/100; D. Dans l'eau. Les courbes pointillées ont été calculées à partir des isothermes de la figure 1. (Pour la signification des indices voir la figure 3.).

d'une des espèces (doublet ou molécule simple) s'adsorbe à la surface.

La présence des doublets a été signalée pour le C_{16} et le C_{18} par KRAUS (11). Cet auteur a montré par des

structures représentées par la figure 7. Le cas a) correspondrait à des solutions salines où les forces de répulsion entre les groupes polaires sont réduites, ce qui permet le rapprochement de ces groupes;

le cas *b*) est relatif aux solutions en l'absence de sel où les groupes polaires se repoussent. Puisqu'un doublet de cette forme ne serait pas adsorbable, l'équation (11) se réduirait à l'équation (5) pour le cas *b*), et les résultats expérimentaux pourraient être vérifiés dans ces conditions.



Fig. 7.

CONCLUSIONS

J'ai comparé des mesures de tension superficielle de solutions d'une série de sels d'ammonium quaternaires avec les résultats donnés par l'étalement des mêmes corps sur des supports aqueux à l'aide de l'équation de Gibbs sous la forme (4) et je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1) L'équation (4) s'applique aux résultats obtenus pour le C_{12} .

2) Cette équation s'applique dans le cas du C_{14} seulement en présence d'un grand excès de sel (1M). En l'absence de sel, l'hypothèse d'une « hydrolyse superficielle » *partielle* explique l'allure de la courbe d'adsorption ainsi que la présence d'un maximum de pression superficielle très prononcé.

3) Dans le cas du C_{16} et du C_{18} la théorie, telle qu'elle est exprimée par l'équation (4), s'applique seulement en présence d'un excès de sel (M/100). En l'absence de sel, j'ai été amené à supposer une hydrolyse superficielle *totale*. Dans le cas des solutions qui contiennent beaucoup de sel (1M), l'équation (6) s'applique plutôt que l'équation (5), ce qui est en désaccord avec la théorie. On peut expliquer ce fait si on suppose que le C_{16} et le C_{18} s'associent en doublets qui sont adsorbables à la surface des solutions très salines et qui ne sont pas adsorbables en l'absence de sel. L'existence des doublets est appuyée par les mesures de conductivité de KRAUS⁽¹¹⁾. De plus, à partir d'une certaine concentration, l'allure des courbes d'adsorption des solutions dans KCl 1M semble indiquer l'existence en solution d'agglomérats pré-micellaires.

Il semble donc que les corps à chaîne plus longue aient tendance à s'associer soit en doublets, soit en pré-micelles. J'ai attribué ce phénomène à l'existence de forces d'attraction entre les chaînes paraffiniques, forces qui deviennent plus importantes au fur et à mesure que la chaîne s'allonge.

L'association paraît également favorisée en présence d'un excès d'électrolyte minéral, cas où les forces de répulsion entre les groupes polaires sont diminuées. Ceci se traduit par la diminution des concentrations critiques micellaires.

L'influence de la longueur de la chaîne sur l'hydrolyse superficielle est indirecte. Il semble qu'il y ait une compétition entre l'adsorption des ions OH^- et des gegenions du détergent, adsorption qui dépend des concentrations relatives de ces deux sortes d'ions. La solubilité des termes d'une série homologue dépend de la longueur de la chaîne paraffinique. A pOH constant, l'hydrolyse superficielle sera alors fonction de la concentration du cationique, c'est-à-dire de la longueur de la chaîne.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BOLLE. — Travail non publié.
- (2) BRADY. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1949, **53**, 56; *J. Coll. Sc.*, 1949, **4**, 417.
- (3) COCKBAIN. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 874.
- (4) COOK et TALBOT. — *J. Phys. Chem.* 1952, **56**, 412.
- (5) J. T. DAVIES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **208 A**, 236.
- (6) J. T. DAVIES. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 1052.
- (7) DOGNON et ABRIBAT. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, **23**, 62.
- (8) GUASTALLA. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 973.
- (9) GUGGENHEIM. — *Thermodynamics*. North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1949, p. 326.
- (10) JUDSON et al. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 916.
- (11) KRAUS. — *Proc. Nation. Acad. Sci. U.S.A.*, 1953, **39**, 1216.
- (12) LANGLOIS. — Travail non publié.
- (13) LANGMUIR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1848 et 1883.
- (14) MATALON. — *J. Coll. Sc.*, 1949, **4**, 89.
- (15) MILES et SHEDLOVSKY. — *J. Phys. Chem.*, 1944, **48**, 57.
- (16) PETHICA. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 413.
- (17) RUYSSSEN. — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1953, **62**, 97.
- (18) TER MINASSIAN-SARAGA. — *J. chim. phys.*, 1955, **52**, 80.
- (19) TER MINASSIAN-SARAGA. — *J. chim. phys.*, 1955, **52**, 181.

ETUDE TENSIONNOMÉTRIQUE ET COLORIMÉTRIQUE D'UNE SÉRIE HOMOLOGUE DE SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES

II. — Interaction entre certains indicateurs colorés et les détergents cationiques Détermination de la concentration critique micellaire,

par HERMANN A. ZUTRAUEN
(Manuscrit reçu le 20/6/55)

SOMMAIRE

On a étudié l'interaction du bleu de bromophénol avec trois sels d'ammonium quaternaires en comparant les spectres d'absorption du colorant, en présence de différentes quantités de détergent, avec des résultats tensionnométriques. On a trouvé que le détergent s'associe avec le colorant pour donner un complexe qui fournit principalement les éléments pour la formation des micelles mixtes. La concentration critique micellaire des micelles mixtes, qui est indépendante de la teneur en sel des solutions, correspond à un changement de la couleur du bleu de bromophénol; elle se trouve bien au-dessous de la concentration critique micellaire du détergent, mesurée en l'absence du colorant.

On a également étudié l'interaction des sels d'ammonium quaternaires avec la fluorescéine, et on a trouvé que ce colorant se polymérise en présence du détergent bien au-dessous de la concentration critique micellaire (probablement avec formation d'un complexe colorant-détergent). La transition de l'état micellaire à l'état moléculaire est caractérisée par la disparition de la fluorescence des solutions.

Dans le présent travail, j'ai entrepris d'élucider certains phénomènes micellaires, en comparant les résultats tirés des courbes de tension superficielle (*) avec ceux obtenus par des méthodes colorimétriques couramment utilisées pour déterminer la concentration critique micellaire (C.C.M.).

J'ai utilisé trois colorants : Le bleu de bromophénol (BBPh), la fluorescéine et le *p*-diméthylaminoazobenzène (DMAAB). Le premier corps est un indicateur de pH, le deuxième est bien connu comme colorant fluorescent et le troisième est un corps non-polaire, insoluble dans l'eau, qui peut être mis en solution aqueuse en présence d'un détergent grâce à la « solubilisation » par les micelles.

L'une des méthodes colorimétriques pour déterminer la C.C.M. de divers détergents (titrage des solutions micellaires avec des solutions aqueuses de colorants) a été mise au point par CORRIN et HARKINS (7). La disparition des micelles est accompagnée

d'un changement de couleur de l'indicateur qui est cationique (pinacyanol, par exemple) pour les savons anioniques et vice-versa. Cette méthode a attiré l'attention des chercheurs à cause de sa facilité d'emploi.

Le virage du bleu de bromophénol en présence des détergents cationiques a été signalé par HARTLEY (10) en 1934. En 1942, STAUFF (18) a constaté que ce virage n'est pas accompagné par un changement de pH dans le sein d'une solution. Il a supposé que le colorant s'adsorbe à la surface des micelles et y produit un changement de la concentration en H^+ .

J'ai d'une part étudié les spectres d'absorption du BBPh en présence des bromures de lauryl triméthyl ammonium (C_{12}), de myristyl triméthyl ammonium (C_{14}) et de cétyle triméthyl ammonium (C_{16}) dans l'eau et dans KCl 1M pour vérifier les C.C.M. obtenues à partir des mesures de tension superficielle. Ces résultats ont été contrôlés aussi à l'aide du DMAAB. J'ai, d'autre part, tenté d'élucider le mécanisme du virage du BBPh par des mesures de tension superficielle des solutions de cationiques en présence de colorant.

Enfin, à l'aide des spectres d'absorption dans le visible, j'ai essayé d'élucider l'interaction des sels quaternaires avec la fluorescéine.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Les solutions de détergent en présence de BBPh ont été préparées dans des tubes à essai. On a gardé le volume total constant à 15 cm³ et on obtenait les concentrations désirées en faisant varier les quantités respectives d'eau et de solution mère de détergent. Enfin, on a mis dans chaque tube à essai 2 cm³ de la même solution de BBPh. On a mélangé les solutions et on a pris les spectres d'absorption après 24 h à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam. Les solutions étaient toujours claires; une légère précipitation se

(*) Voir la première partie de cette publication.

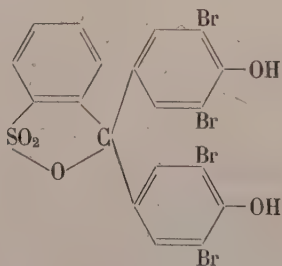
formait seulement sur les parois des récipients. Comme on a traité de la même manière toutes les solutions appartenant à une série d'expériences, on a pu, dans une certaine mesure, éliminer les effets du déplacement de l'équilibre.

Pour solubiliser le DMAAB, on a appliqué la méthode de KOLTHOFF et STRICKS (¹⁴). On a préparé une série de solutions de détergent à différentes concentrations dans des tubes de centrifugeuse, et on a ajouté à chaque tube 100 mg de DMAAB. Après avoir bouché les tubes et les avoir agités tous ensemble, pendant 12 heures, on les a centrifugés, et on a mesuré les densités optiques du liquide surnageant à 410 m μ . Dans chaque série d'expériences on a inclus un témoin qui ne contenait pas de détergent et qui indiquait la coloration de l'eau due à la solubilité du colorant.

Le titrage en présence de fluorescéine (⁷) permet la détermination de la C.C.M. puisqu'on peut observer la disparition de la couleur jaune-verte d'une solution micellaire, quand on la dilue jusqu'au dessous de la C.C.M. On a observé une couleur orange qui se superpose toujours à la couleur jaune-verte; la première persiste en solution moléculaire. On a fait correspondre le point de virage à la concentration pour laquelle la couleur jaune-verte disparaît complètement, tandis que CORRIN et HARKINS (⁷) considéraient comme virage l'apparition distincte de la couleur orange. En présence de KCl cette méthode ne donne pas de résultat; elle devient aussi plus difficile quand il s'agit d'un corps à chaîne assez courte (le C₁₂ par exemple).

RÉSULTATS

J'ai étudié en premier lieu le virage du bleu de bromophénol en présence du C₁₂, du C₁₄ et du C₁₆. Cet indicateur, dont la formule chimique est



se comporte comme un acide faible monobasique aux pH inférieurs à 3 et dibasique aux pH supérieurs à 4,5. Dans les conditions du présent travail le colorant était donc bivalent.

A titre d'exemple, la figure 1 représente une série de spectres d'absorption correspondant au C₁₄ en solu-

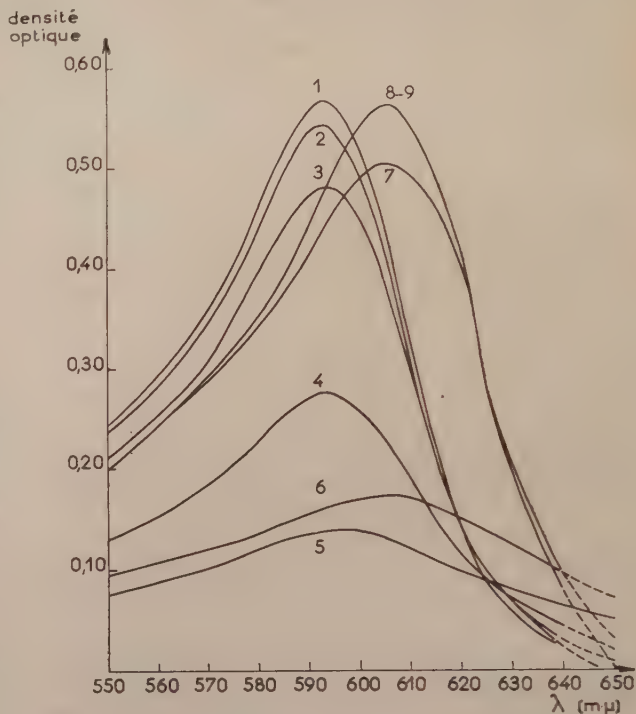


Fig. 1. — Spectres du BBPh (concentration $7,5 \times 10^{-6}$ M) dans KCl 1M en présence du C₁₄ à diverses concentrations. C (molaire) $\times 10^5$: 1) 0,0; 2) 0,45; 3) 1,81; 4) 4,53; 5) 6,80; 7) 13,6; 8) 45,6.

tion dans KCl 1M, additionné de BBPh ($7,5 \times 10^{-6}$ M). Lorsque la concentration en agent cationique croît, le spectre d'absorption, qui présente d'abord un maximum vers 592 m μ , s'aplatit, puis remonte, et présente alors un maximum vers 605 m μ . Les valeurs des maxima confirment les données de COLICHMAN (⁴).

Les figures 2-4 représentent la densité optique à 592 m μ et à 605 m μ en fonction du logarithme de la concentration en détergent. Les figures I sont relatives aux solutions dans l'eau distillée, les figures II correspondent aux solutions dans KCl 1M. L'absorption d'un témoin ne contenant pas de détergent est indiquée à gauche par un trait horizontal. Les courbes B représentant les pressions superficielles (p) en fonction de $\log c$ sont portées sur les mêmes figures ainsi que les résultats des mesures de tension superficielle en présence de BBPh (courbes A). La concentration en colorant était la même pour les expériences de tensiométrie et pour les mesures optiques.

Les courbes de densités optiques en fonction de la concentration décroissent, passent par un mini-

mum, remontent, puis présentent un palier. La position du minimum n'est pas très certaine à cause des déplacements d'équilibre. Les densités optiques varient

optique, point où débute, en général, sur les courbes A, un deuxième palier. En l'absence de sel, le deuxième palier est situé à des pressions plus fortes que le

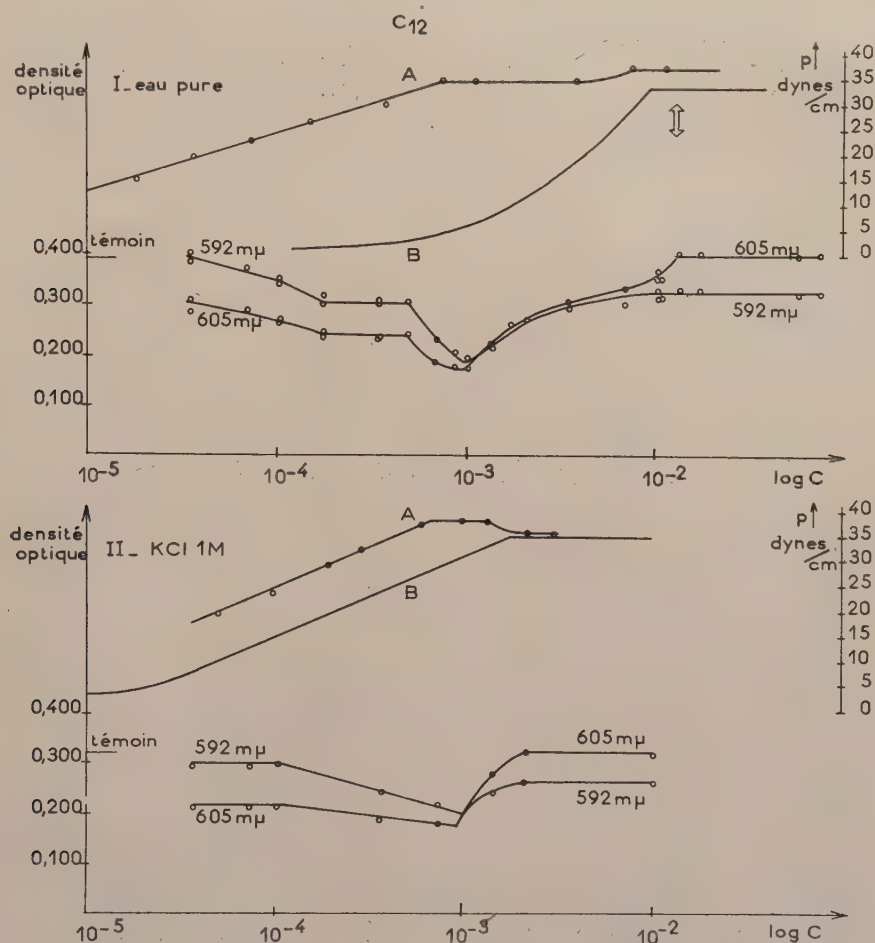


Fig. 2. — Densités optiques du BBPh (à 592 $m\mu$ et 605 $m\mu$) en fonction de la concentration en C_{12} . Les courbes A représentent des mesures parallèles de pression superficielle en présence de la même quantité de colorant. Les courbes B sont des courbes d'adsorption ($p - \log c$) en l'absence de colorant. La figure I est relative à des solutions dans l'eau et à une concentration en colorant de $5 \times 10^{-6}M$; la figure II est relative à des solutions dans KCl 1M et à une concentration de $4.0 \times 10^{-6}M$ en BBPh. La flèche blanche indique la C.C.M. du corps pur déterminée par titrage en présence de fluorescéine.

en fonction du temps, et le sens des variations n'est pas le même à toutes les concentrations. Néanmoins, j'ai trouvé (aux erreurs d'expériences près) que la position de ce minimum est indépendante de la teneur en sel du solvant. La concentration correspondante, qui est inférieure à la C.C.M. du corps pur (courbes B), se trouve au voisinage du premier palier des courbes d'adsorption (A) en présence de BBPh, tandis que la C.C.M. du corps pur paraît correspondre au commencement du palier sur les courbes de densité

premier, tandis qu'en présence de sel il se trouve à des pressions plus faibles. Dans le deuxième cas, seuls les résultats sur le C_{12} sont significatifs. Pour le C_{14} , l'effet est probablement trop faible pour être aperçu (fig. 3, II), et la petite variation en sens inverse pour le C_{16} est inférieure à l'erreur expérimentale (fig. 4, II). Toutefois, les points s'alignent assez bien sur les courbes A, malgré les difficultés expérimentales considérables qui proviennent de la lenteur des équilibres.

Remarquons que la courbe A du C_{14} (fig. 3) présente un maximum au même endroit que la courbe B de la même figure.

Quelques-uns des résultats ont été contrôlés à l'aide de deux autres indicateurs. Les flèches blanches indiquent la C.C.M. obtenue par titrage des cationi-

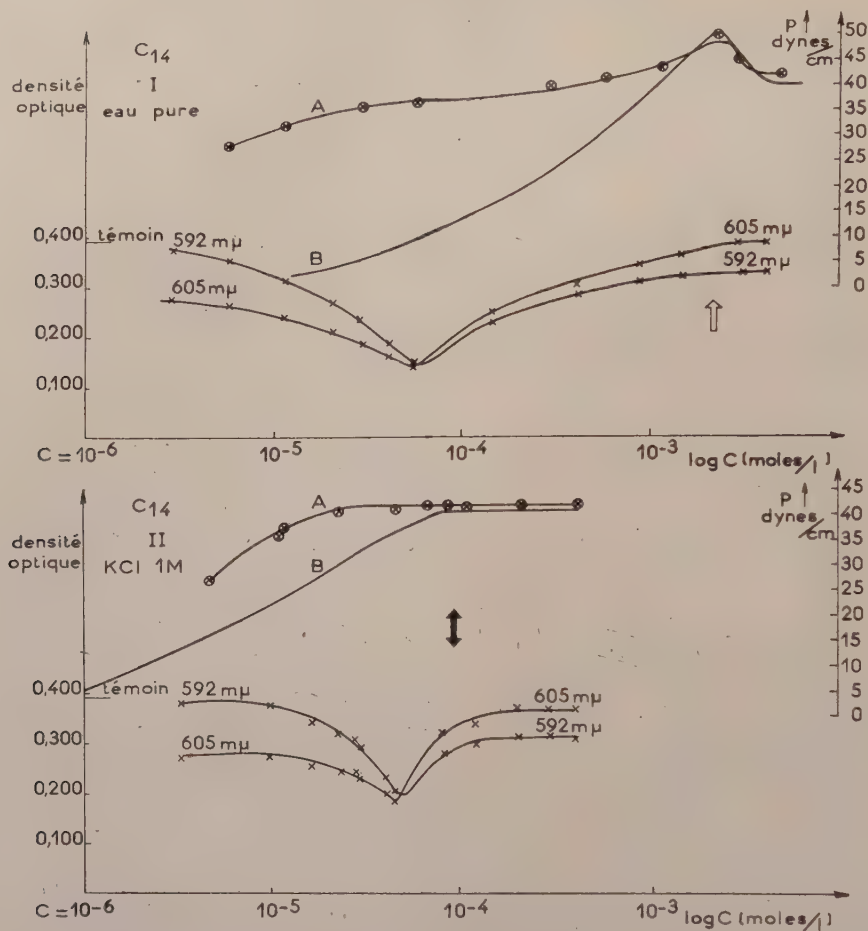


Fig. 3. — Densités optiques du BBPh (à 592 $m\mu$ et 605 $m\mu$) en fonction de la concentration en C_{14} . Les courbes A représentent des mesures parallèles d'adsorption ($p - \log c$). Les courbes B représentent la pression superficielle en l'absence du colorant. La figure I est relative à des solutions dans l'eau distillée; la figure II est relative à des solutions dans KCl 1M. La concentration du BBPh était égale à 5×10^{-6} M dans toutes les expériences représentées sur la figure. La flèche blanche indique la C.C.M. du corps pur déterminée par titrage en présence de la fluorescéine; la flèche noire indique la C.C.M. déterminée par solubilisation du DMAAB.

Les débuts de quelques paliers sont difficiles à déceler à cause du caractère asymptotique des courbes.

Les résultats pour le C_{16} (fig. 4) ne sont pas analogues à ceux qu'on a obtenus pour les autres corps. Le palier sur la courbe de densité optique (eau pure) commence à la même concentration que le deuxième palier sur A qui ne correspond pas à la C.C.M. du corps pur, indiquée par la courbe B. En présence de sel, la C.C.M. du corps pur et celle des micelles mixtes sont toutes deux très inférieures à la C.C.M. déterminée par la méthode optique.

ques en présence de fluorescéine (⁷), et les flèches noires représentent la C.C.M. déterminée par solubilisation du *p*-diméthylaminoazobenzène (DMAAB).

La position des flèches noires a pu être déterminée d'une manière assez exacte parce que les densités optiques des solutions micellaires sont représentées par une droite qui peut être extrapolée au niveau de la densité optique du témoin. Le point d'intersection correspond à la C.C.M. Cette méthode devient plus difficile au fur et à mesure que la chaîne du détergent est plus longue, parce que la C.C.M.

devient plus basse et le degré de solubilisation plus faible. Ainsi les densités optiques deviennent également faibles.

Finalement, j'ai étudié plus à fond le comportement de la fluorescéine. Les spectres d'absorption de ce colorant en présence du C_{16} à différentes concentrations micellaires et non-micellaires sont représentés

et DOWNEY⁽¹²⁾, qui avaient étudié le système C_{18} -méthylorange. Ils les interprètent par une précipitation d'un complexe coloré dans un domaine donné de concentrations, puis une solubilisation par des micelles aux concentrations plus élevées. Dans notre cas, par contre, comme les courbes 1 à 5 passent par un point fixe et que la courbe 6 coupe les courbes 8

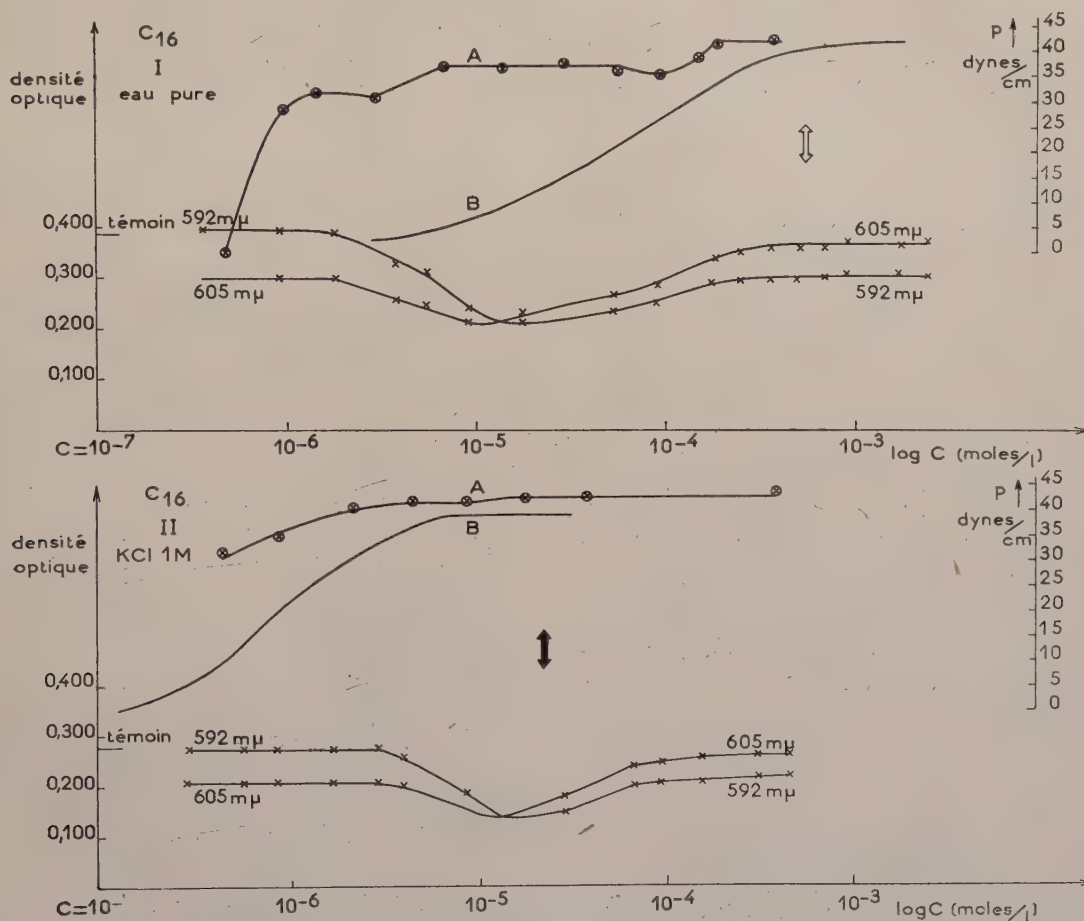


Fig. 4. — Densités optiques du BBPh en fonction de la concentration en C_{16} . En présence de KCl, la concentration du BBPh était égale à $3,5 \times 10^{-6} M$. Les autres conditions expérimentales sont les mêmes que pour le C_{12} (fig. 2) et le C_{14} (fig. 3).

tés sur la figure 5. Pour ce système, les densités optiques varient aussi en fonction du temps, mais au fur et à mesure que les concentrations augmentent, la variation de la densité optique est plus faible. Il est d'ailleurs connu que les densités optiques changent quand on expose des solutions de fluorescéine à la lumière, surtout en présence d'oxygène⁽³⁾.

INTERPRÉTATION

Mes résultats représentés sur la figure 1 sont peu différents de certains résultats de HISKEY

et 9, on peut penser qu'il y a d'abord formation d'un premier complexe, puis d'autres complexes, faiblement colorés; la légère précipitation qu'on observe ne serait que partiellement responsable de la décoloration. Un complexe final se formerait en présence d'une quantité supérieure de détergent (représenté à l'état pur par les courbes 8-9) (maximum vers 605 mμ). Les précipités seraient alors remis en solution.

Puisque le virage de 592 mμ à 605 mμ a lieu à une concentration bien inférieure à la C.C.M. du détergent (surtout en l'absence de sel), on a été amené à supposer d'abord que ce virage est dû à la formation d'un

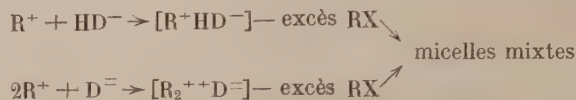
complexe moléculaire⁽¹⁹⁾. Mais les mesures de tension superficielle en présence du colorant (fig. 2-4, courbes A) ont montré qu'un premier palier commence au voisinage du virage (minimum sur les courbes de densité optique), ce qui permet de supposer la formation de micelles mixtes dont la C.C.M. se trouve en ce point. Si l'on continue à augmenter la concentration du détergent, on trouve que les densités optiques ne sont plus modifiées à partir de la C.C.M. du corps pur (palier des courbes B) et que les courbes d'adsorption (A) en présence de colorant présentent un deuxième palier. Tout se passe comme si le détergent ajouté au-dessus de la C.C.M. du corps pur s'utilise pour former des micelles simples et que, de plus, la formation des micelles mixtes cesse en ce point, comme l'indique la valeur constante des densités optiques. La différence de hauteur entre les deux paliers des courbes A peut être attribuée à un changement de la structure des micelles mixtes et de la concentration de détergent à l'état moléculaire en équilibre avec la phase micellaire.

Le C_{16} montre un comportement différent des deux autres corps étudiés. En l'absence de sel, il y a encore un accord qualitatif entre les résultats et les idées développées ci-dessus, mais pour expliquer le comportement différent dans KCl 1M, je rappelle que la concentration du BBPh est très élevée comparée à celle du détergent. Dans ces conditions, la légère précipitation signalée ci-dessus, peut entraîner un appauvrissement considérable de la solution du cationique et ainsi déplacer le minimum vers la droite (fig. 4 II.).

Le tableau I montre les valeurs du rapport (r) entre la C.C.M. pour le corps pur et la concentration

de densité optique) semble dépendre seulement des corps employés et non de la concentration du colorant ou de la quantité de sel ajouté.

Le système C_{16} -BBPh avait été étudié par COLICHMAN⁽⁴⁾ qui a fait des mesures colorimétriques en milieu tamponné. Dans un autre travail⁽⁵⁾, il a mesuré la tension superficielle des solutions de C_{16} en présence du BBPh à l'aide d'un tensiomètre de Lecomte Du Nouy; mais, il ne compare pas directement ces deux types de résultats. Il envisage la formation de micelles mixtes comme une réaction :



où R représente l'ion quaternaire, HD^- le BBPh en milieu acide, et D^- le BBPh en milieu neutre. COLICHMAN définit la C.C.M. comme la concentration à laquelle la quantité entière de colorant présent est convertie en complexes ioniques ($R_2^{++}D^-$ ou R^+HD^-). A ce moment-là un excès de détergent ajouté provoque la formation des micelles. Ses courbes de tension superficielle en présence du BBPh montrent, en effet, le commencement du palier à cette concentration.

Mais mes résultats ne vérifient pas cette théorie. Quoiqu'on puisse admettre qu'il y ait formation d'un complexe du type ($R_2^{++}D^-$) ou plutôt ($R_2^{++}D^-$), on ne peut pas maintenir que la formation des micelles mixtes commence aussitôt après que toute la quantité de colorant présent a été transformée en complexe. Par exemple, pour le cas du C_{12} dans l'eau pure, les expériences colorimétriques et tensiométriques montrent que la concentration du détergent doit atteindre 100 fois la concentration du colorant, avant que les micelles mixtes apparaissent.

COLICHMAN a aussi supposé que la densité optique reste constante à partir d'une concentration où « l'extraction du colorant par les micelles est complète ». Mais mes expériences montrent qu'il ne se produit jamais une situation telle que la quantité disponible de colorant soit épuisée, mais que les densités optiques commencent à rester constantes au point où il y a formation de micelles simples.

Finalement, COLICHMAN conclut que dans le cas où il n'y a pas un grand excès de détergent on ne peut pas déterminer sa C.C.M. par le virage du BBPh. Par contre, mes expériences montrent que, même en présence d'un très grand excès de détergent, le virage du BBPh n'indique que la C.C.M. des micelles mixtes qui est, même dans le cas du C_{12} en l'absence de sel, dix fois plus basse que la C.C.M. du corps pur. Celle-ci peut seulement être déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre qui permet de déceler le commencement du palier sur les courbes de densité optique.

TABLEAU I.

Corps	Teneur en KCl (moles/l)	C.C.M. du détergent déterminée par tension superficielle (moles/l)	c conc. du colorant (moles/l)	r C.C.M. c
C_{12}	0,0	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-6}$	2000
C_{12}	1,0	$1,8 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-6}$	450
C_{14}	0,0	$2,2 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-6}$	440
C_{14}	1,0	$1,3 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-6}$	26
C_{16}	0,0	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-6}$	200
C_{16}	1,0	$1,0 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-6}$	2,8

du colorant. Lorsque ce rapport est suffisamment grand, la C.C.M. pour les micelles mixtes (minimum

Il est connu que les C.C.M. de tous les détergents ionisés varient avec la teneur en sel des solutions. De plus, Mc BAIN ⁽¹⁵⁾ a montré, que la C.C.M. d'un détergent non-ionique varie peu (environ 20 %) lorsque la concentration du sel est changée.

Je rappelle que la position du minimum sur les courbes de densité optique, c'est-à-dire la C.C.M. de la micelle mixte, ne dépend pratiquement pas de la concentration du KCl dans le milieu. Il suffirait d'admettre que les complexes qui se forment avant cette concentration sont électriquement neutres comme je l'ai déjà admis ci-dessus, pour comprendre le phénomène. Les micelles se formeraient plus facilement à partir d'un tel complexe parce qu'il n'y aurait pas de répulsion entre les groupes polaires, le complexe n'étant pas ionisé. Une preuve à l'appui de cette hypothèse est le fait que le complexe est soluble dans des solvants organiques peu polaires.

Il reste à interpréter l'interaction entre la fluorescéine et les détergents cationiques. Les spectres de la figure 5 montrent des maxima à 490 m μ dans le

num ne se déplace plus, quoique la densité optique diminue.

Plusieurs auteurs ^(8, 16, 17) ont montré que les spectres des solutions de colorant peuvent changer en fonction de la concentration, et ils ont expliqué ce phénomène par une polymérisation en solution. HAKENBECK ⁽⁸⁾ a étudié les spectres du sel disodique de la fluorescéine entre 4×10^{-6} M et 8×10^{-4} M et a trouvé que les maxima des courbes variaient seulement entre 482 m μ et 490 m μ (elle note en outre la présence d'une bosse aux environs de 460 m μ , caractéristique du spectre de la fluorescéine, particularité que j'ai moi-même toujours retrouvée). Comme mes résultats montrent un déplacement de 490 m μ à 502 m μ , ce changement ne peut pas être expliqué par le même type de polymérisation, qui a été envisagé quand la fluorescéine est seule en solution. Il devrait s'agir plutôt d'une association en solution, spécifiquement provoquée par la présence du détergent; il s'agit probablement de la formation d'un complexe fluorescéine-cationique, hypothèse raisonnable parce que la fluorescéine est chargée positivement en solution.

Le virage qu'on observe en effectuant un titrage en présence de la fluorescéine ne correspond pas à un changement de couleur puisque les spectres restent les mêmes quand on passe d'une solution micellaire à une solution moléculaire (fig. 5). Ce qu'on observe, c'est seulement une disparition de fluorescence.

J'ai aussi pu montrer que, dans le cas du C₁₂, il faut arriver à des solutions relativement concentrées (comparativement à la C.C.M.) avant que le déplacement de 490 m μ à 502 m μ ait lieu, ce qui explique les difficultés expérimentales, quand on titre des solutions de ce corps. En présence de KCl, la formation du complexe qui absorbe à 502 m μ est totalement empêchée.

HARKINS, MITTLEMAN et CORRIN ⁽⁹⁾ ont supposé que le colorant fluorescent est adsorbé sur les micelles et qu'il peut fluorescer dans cet état. Cette hypothèse est appuyée par mes résultats qui montrent que la densité optique devient plus faible au fur et à mesure que la concentration micellaire augmente. Cela laisse supposer que le colorant s'adsorbe préférentiellement sur les micelles au lieu de s'associer avec les molécules de détergent en complexe. Ces mêmes auteurs ont envisagé que les molécules de cationique empêchent la fluorescence parce qu'elles ont le même effet qu'un sel simple. Cette idée n'est pas confirmée par les résultats de JETTE et WEST ⁽¹³⁾ qui ont montré qu'il faut des quantités considérables de sel pour qu'on observe une diminution de fluorescence et que cette diminution est, en général, provoquée par l'ion négatif, qui, dans le présent travail, est CL⁻ ou Br⁻. Comme il suffit de quantités très faibles de détergent pour empêcher complètement la fluorescence, cet effet ne peut pas être expliqué par analogie avec l'effet

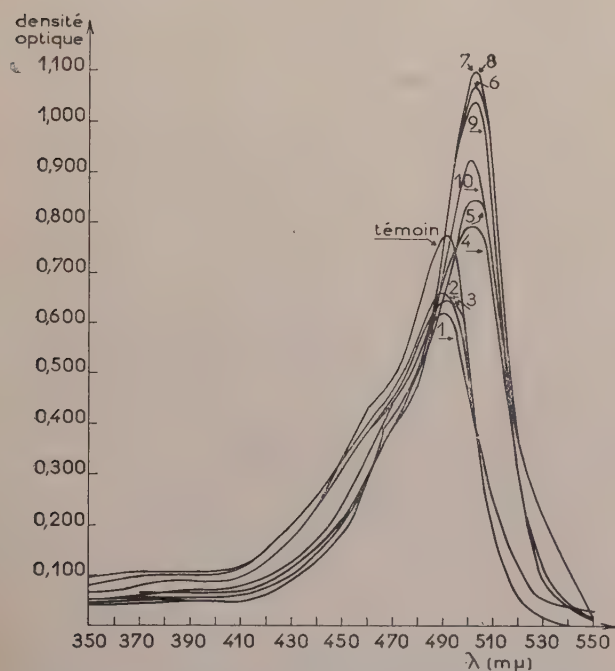


Fig. 5. — Spectres d'absorption de la fluorescéine en présence du C₁₆. Concentration de la fluorescéine: $2,67 \times 10^{-5}$ M
Concentration molaire du C₁₆ $\times 10^{-5}$:
1) 1,805; 2) 3,62; 3) 5,41; 4) 9,03; 5) 12,65; 6) 34,5; 7) 51,7;
8) 103,2; 9) 172; 10) 344.

cas de la fluorescéine pure ainsi qu'en présence de faibles quantités de C₁₆. Mais quand la concentration du détergent est aux environs de 10^{-4} M (courbe 4), le maximum d'absorption passe à 502 m μ . La C.C.M. se trouve près de la concentration montrée par la courbe 7. Au-dessus de cette concentration, le maxi-

du sel mais plutôt par une polymérisation comme il est mentionné ci-dessus.

APPLICATION DU VIRAGE DE BBPh AUX MÉTHODES ANALYTIQUES

COLICHMAN ⁽⁶⁾ a dosé des corps cationiques par des mesures colorimétriques du même type que celles représentées sur les figures 2-4. Cette méthode nécessite l'étalonnage d'une courbe avec des quantités connues de détergent; on dose alors les échantillons à l'aide de cette courbe.

HARTLEY et RUNNICKES ⁽¹¹⁾ ont proposé une méthode de titrage en présence du BBPh selon laquelle on ajoute à l'aide d'une burette une solution de cationique à une solution d'anionique. Les deux détergents à signe opposé formeront un complexe insoluble et au moment où il y a une goutte en excès, le cationique s'associera avec le BBPh en complexe bleu, et on observe le virage.

AUERBACH ⁽⁴⁾ a préconisé une méthode qui ressemble à celle de COLICHMAN, mais qui est modifiée par l'emploi d'un solvant organique dans lequel il extrait le complexe cationique-BBPh. Il mesure alors les densités optiques dans le solvant organique après avoir établi une courbe d'étalonnage.

Enfin, BAR, OLIVER et STUBBINGS ⁽²⁾ ont proposé de titrer une solution d'anionique avec une solution de cationique en présence du BBPh et du chloroforme. Au moment du virage le complexe BBPh-cationique se formera et donnera une couleur bleue dans la couche de chloroforme, parce qu'il est plus soluble en milieu organique qu'en milieu aqueux.

Mes expériences ont montré que la méthode de COLICHMAN ne peut pas donner des résultats très exacts, parce que les courbes de densités optiques ne sont pas assez reproductibles, surtout aux environs du minimum, où la variation en fonction du temps est la plus considérable.

Quant à la méthode de HARTLEY et HUNNICKES, elle peut être précise seulement dans la mesure où les concentrations qui correspondent aux minima sur les courbes de densités optiques (fig. 2-4) sont négligeables par rapport à la concentration de la solution avec laquelle on titre. Cette condition représente une limitation importante de la méthode.

Si on se sert d'un solvant organique, on évite les difficultés discutées ci-dessus, parce que le complexe cationique-colorant peut être extrait dans la phase organique à n'importe quelle concentration de détergent.

La méthode de BAR, OLIVER et STUBBINGS devrait être la plus simple et la plus précise.

CONCLUSIONS

Les études colorimétriques et tensiométriques de l'interaction entre les produits cationiques et le BBPh ont montré que :

1) Il y a formation d'un ou de plusieurs complexes colorant-détergent qui précipitent partiellement et qui forment des micelles mixtes à partir d'une certaine concentration de détergent.

2) Le virage du BBPh correspond à la C.C.M. des micelles mixtes et non à la C.C.M. des micelles simples. La première est décelée par un minimum sur les courbes de densité optique (à 605 m μ) et par un premier palier sur les courbes d'adsorption en présence de colorant.

3) La C.C.M. des micelles mixtes ne varie pas avec la teneur en sel des solutions.

4) La formation des micelles simples peut être décelée grâce à la présence d'un palier sur les courbes représentant les densités optiques (à 605 m μ) en fonction de la concentration de détergent et également par la présence d'un deuxième palier sur les courbes de tension superficielle en présence de colorant.

5) Le C₁₆ ne donne pas les mêmes résultats que le C₁₂ et le C₁₄ parce que le rapport entre la C.C.M. des micelles simples et la concentration du colorant est trop faible.

Les expériences sur la fluorescéine montrent qu'il y a une polymérisation du colorant (probablement formation d'un complexe avec le détergent) et que le virage observé dans les titrages décrits ci-dessus ne correspond pas à un changement dans les spectres d'absorption mais plutôt à une disparition de la fluorescence. Mes résultats appuient l'hypothèse de CORRIN, MITTLEMAN et HARKINS suivant laquelle le colorant s'adsorbe sur les micelles, mais ils n'appuient pas l'idée des mêmes auteurs relative à une analogie entre le mode d'action du détergent ionisé et celui des sels minéraux sur la fluorescence du colorant.

Il y a plusieurs méthodes analytiques basées sur le virage du BBPh. Mes résultats montrent que seules les méthodes qui demandent l'emploi d'un solvant organique peuvent donner des résultats satisfaisants.

* * *

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, grâce à une bourse de la Direction des Relations Culturelles, à laquelle j'exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie bien vivement M. Ed. BAUER et M^{lle} Y. CAUCHOIS, Professeurs à la Faculté des Sciences, qui m'ont accueilli dans leur laboratoire; M. J. GUASTALLA, qui a mis à ma disposition les ressources de son service; M^{me} L. TER MINASSIAN-SARAGA, qui m'a conseillé dans mon travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AUERBACH. — *Anal. Chem.*, 1943, **15**, 492; 1944, **16**, 739.
- (2) BAR, OLIVER et STUBBINGS. — *J. Soc. Chem. Ind. London*, 1948, **67**, 45.
- (3) CHAKRAVARTI et DHAR. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1925, **142**, 308.
- (4) COLICHMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3385.
- (5) COLICHMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1795.
- (6) COLICHMAN. — *Anal. Chem.*, 1947, **19**, 430.
- (7) CORRIN et HARKINS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 679, 683.
- (8) HAKENBECK. — *Ann. Phys.* [5], 1929, **1**, 469.
- (9) HARKINS, MITTLEMAN et CORRIN. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1949, **53**, 1350.
- (10) HARTLEY. — *Trans. Far. Soc.*, 1934, **30**, 444.
- (11) HARTLEY et RUNNICKES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **168 A**, 424.
- (12) HISKEY et DOWNEY. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 835.
- (13) JETTE et WEST. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **121 A**, 299.
- (14) KOLTHOFF et STRICKS. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 915; 1949, **53**, 452.
- (15) Mc BAIN et GREEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1731.
- (16) SCHEIBE. — *Z. angew. Chem.*, 1937, **50**, 51, 212.
- (17) SHEPPARD et GEDDES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1995, 2003.
- (18) STAUFF. — *Z. Phys. Chem.*, 1942, **191 A**, 69.
- (19) ZUTRAUEN et TER MINASSIAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 869.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique de France*

Dépôt légal 1^{er} trimestre 1956. — N° 21.488

IMPRIMERIE DURAND A CHARTRES.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

LA THIXOTROPIE DES SUSPENSIONS DE BENTONITE

Vu et approuvé :

Paris, le 9 Juin 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERÈS

Vu et Permis d'Imprimer :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Vice-Président du Conseil de

l'Université

FABRE

